

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat  
(c) 2005 EPO. All rts. reserv.

16874359

Basic Patent (No,Kind,Date): CA 2306833 AA 20000302 <No. of Patents: 026>

**ORGANIC PHOTOSENSITIVE OPTOELECTRONIC DEVICE DISPOSITIF  
ORGANIQUE**

**OPTOELECTRONIQUE PHOTOSENSIBLE** (English; French)

Patent Assignee: UNIV PRINCETON (US)

Author (Inventor): BULOVIC VLADIMIR (US); FORREST STEPHEN R (US)

IPC: \*H01L-031/06; B32B-009/04

Language of Document: English

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
AU 9955777	A1	20000314	AU 9955777	A	19990818	
AU 200116096	A5	20010604	AU 200116096	A	20001115	
AU 772422	B2	20040429	AU 9955777	A	19990818	
BR 9906708	A	20020213	BR 99U6708	A	19990818	
CA 2306833	AA	20000302	CA 2306833	A	19990818	(BASIC)
CN 1277738	T	20001220	CN 99801626	A	19990818	
CN 1399797	T	20030226	CN 2000816200	A	20001115	
EP 1048084	A1	20001102	EP 99942386	A	19990818	
EP 1234338	A1	20020828	EP 20002000978	A	20001115	
EP 1048084	A4	20010509	EP 99942386	A	19990818	
JP 2002523904	T2	20020730	JP 2000566896	A	19990818	
<b>JP 2003515933</b>	T2	20030507	JP 2001540845	A	20001115	
US 20020119297	AA	20020829	US 26091	A	20011221	
US 20020197462	AA	20021226	US 212661	A	20020805	
US 20040151887	AA	20040805	US 757896	A	20040114	
US 6198091	BA	20010306	US 136164	A	19980819	
US 6198092	BA	20010306	US 136165	A	19980819	
US 6278055	BA	20010821	US 136377	A	19980819	
US 6297495	BA	20011002	US 136166	A	19980819	
US 6352777	BA	20020305	US 136342	A	19980819	
US 6451415	BA	20020917	US 449801	A	19991126	
US 6692820	BB	20040217	US 212661	A	20020805	
WO 200011725	A1	20000302	WO 99US19067	A	19990818	
WO 200139276	A1	20010531	WO 2000US31312	A	20001115	
WO 200011725	C2	20000831	WO 99US19067	A	19990818	
TW 479373	B	20020311	TW 88114114	A	19990818	

Priority Data (No,Kind,Date):

US 136342 A 19980819  
US 136166 A 19980819  
US 136377 A 19980819  
US 136165 A 19980819  
US 136164 A 19980819  
WO 99US19067 W 19990818  
US 449801 A 19991126

WO 2000US31312 W 20001115

US 26091 A 20011221

US 136342 A1 19980819

US 212661 A 20020805

US 449801 A1 19991126

US 136342 A2 19980819

US 136166 A2 19980819

US 136377 A2 19980819

US 136165 A2 19980819

US 136164 A2 19980819

US 757896 A 20040114

US 212661 A1 20020805

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-515933

(P2003-515933A)

(43) 公表日 平成15年5月7日 (2003.5.7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 L 31/04

識別記号

F I  
H 0 1 L 31/04

テームト\* (参考)  
D 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 49 頁)

(21) 出願番号 特願2001-540845 (P2001-540845)  
(86) (22) 出願日 平成12年11月15日 (2000.11.15)  
(85) 翻訳文提出日 平成14年5月27日 (2002.5.27)  
(86) 国際出願番号 P C T / U S 0 0 / 3 1 3 1 2  
(87) 国際公開番号 W O 0 1 / 0 3 9 2 7 6  
(87) 国際公開日 平成13年5月31日 (2001.5.31)  
(31) 優先権主張番号 0 9 / 4 4 9 , 8 0 1  
(32) 優先日 平成11年11月26日 (1999.11.26)  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ザ、トラスティーズ オブ プリンストン  
ユニバーシティ  
アメリカ合衆国ニュージャージー州、プリ  
ンストン、ビー、オー、ボックス、36  
(72) 発明者 フォレスト、スティーブン、アール  
アメリカ合衆国 ニュージャージー、プリ  
ンストン、 ハント ドライブ 148  
(72) 発明者 プロヴィク、ヴラディミール  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ、レキ  
シントン、 リリアン ロード 16  
(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 励起子阻止層をもつ有機感光性オプトエレクトロニクス素子

(57) 【要約】

素子効率を高めるために励起子阻止層を包含する有機感光性オプトエレクトロニクス素子 (O P O D s) が開示される。単一ヘテロ構造、積層および導波路タイプの態様が開示される。複層構造および励起子阻止層を有する受光素子 O P O D 類も開示される。励起子阻止層を選ぶための指針が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重ねあわされた関係にある2つの電極；

2つの電極間の、第一の光導電性有機半導体材料からなる正孔輸送層；

2つの電極間のそして正孔輸送層に隣接した、第二の光導電性有機半導体材料からなる電子輸送層；および

2つの電極間のそして電極の少なくとも1つに隣接した、少なくとも1つの励起子阻止層；

を含む、有機の感光性オプトエレクトロニクス素子。

【請求項2】 1つの励起子阻止層が、電子輸送層と励起子阻止層に隣接した電極との間にある、請求項1の素子。

【請求項3】 1つの励起子阻止層が、正孔輸送層と励起子阻止層に隣接した電極との間にある、請求項1の素子。

【請求項4】 少なくとも1つの励起子阻止層が第一の励起子阻止層および第二の励起子阻止層であり、第一の励起子阻止層が電子輸送層と第一の励起子阻止層に隣接した電極との間にあり、第二の励起子阻止層が正孔輸送層と第二の励起子阻止層に隣接した電極との間にある、請求項1の素子。

【請求項5】 第一の光導電性有機半導体材料および第二の光導電性有機半導体材料が可視スペクトルに実質的な分光感度を有するように選ばれている、請求項1の素子。

【請求項6】 電子輸送層がPTCBIであり；

正孔輸送層がCuPcであり；そして

励起子阻止層がBCPである；

請求項2の素子。

【請求項7】 電子輸送層がPTCBIであり；

正孔輸送層がCuPcであり；そして

励起子阻止層がm-MTDA TAまたはPEDOTからなる群の1つである；  
請求項3の素子。

【請求項8】 電子輸送層、正孔輸送層、および励起子阻止層が、導波路を形成する2つの平行な平面の反射性表面の間に配置されている、請求項1の素子

【請求項 9】 2つの反射性表面の1つが、素子に入射する光を通す開口を有する、請求項 8 の素子。

【請求項 10】 反射性表面の平面に平行な方向から光が素子に入るように 2つの反射性表面の間に透明な開口部を有する、請求項 8 の素子。

【請求項 11】 複数の感光性オプトエレクトロニック・サブセルから構成された積層有機感光性オプトエレクトロニクス素子において、少なくとも1つのサブセルが励起子阻止層を包含している、前記積層有機感光性オプトエレクトロニクス素子。

【請求項 12】 励起子阻止層を包含しているサブセルが、PTCBIを包含する電子輸送層と、電子輸送層に隣接しそしてCuPcを包含する正孔輸送層とを有する、請求項 10 の素子。

【請求項 13】 サブセルが励起子阻止層を包含し、励起子阻止層はBCPを包含しそして電子輸送層に隣接しかつ正孔輸送層とは離れた反対側にある、請求項 11 の素子。

【請求項 14】 励起子阻止層を包含しているサブセルにおいて、励起子阻止層はm-MTDATAまたはPEDOTからなる群から選ばれ、そして正孔輸送層に隣接しかつ電子輸送層とは離れた反対側にある、請求項 11 の素子。

【請求項 15】 重ねあわされた関係にある陰極および陽極；

陰極と陽極の間に配置された、電子輸送層に隣接している正孔輸送層というペアの複数；および

陰極および陽極の一方と、複数のペアとの間に配置された励起子阻止層；を含む、有機受光素子。

【請求項 16】 1つの励起子阻止層が陽極と複数のペアとの間に配置されている、請求項 14 の素子。

【請求項 17】 1つの励起子阻止層が陰極と複数のペアとの間に配置されている、請求項 14 の素子。

【請求項 18】 励起子阻止層がBCPである、請求項 14 の素子。

【請求項 19】 励起子阻止層がm-MTDATAまたはPEDOTからなる

る群から選ばれている、請求項14の素子。

【請求項20】 複数のペアの正孔輸送層と電子輸送層が可視スペクトルに実質的な分光感度を有するように選ばれている、請求項12の素子。

【請求項21】 複数のペアの各ペアがCuPcとPTCBIである、請求項12の素子。

【請求項22】 複数のペアが少なくとも5対である、請求項12の素子。

【請求項23】 複数のペアが少なくとも10対である、請求項12の素子

。

【請求項24】 励起子阻止層が陽極と複数のペアとの間および陰極と複数のペアとの間に配置されている、請求項12の素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

これは、1998年8月18日に出願された米国特許出願第09/136,342号、第09/136,166号、第09/136,377号、第09/136,165号、第09/136,164号の一部継続出願である。

## 【0002】

## (発明の分野)

本発明は一般的には有機薄膜感光性オプトエレクトロニクス素子に関する。より詳しくは、本発明は励起子阻止層 (exciton blocking layer) を有する有機感光性オプトエレクトロニクス素子たとえば太陽電池及び可視スペクトル受光素子に関する。

## 【0003】

## (発明の背景)

オプトエレクトロニクス素子は材料の光学的および電子工学的性質に依って電磁放射を電子工学的に生成もしくは検出するか又は周囲電磁放射から電気を発生させるかどちらかである。感光性オプトエレクトロニクス素子は電磁放射を電気に変換する。光起電力 (photovoltaic) (PV) デバイスとしても知られる、太陽電池は特に電力を発生させるために使用される。PVデバイスは電力を消費する負荷装置を駆動するのに使用されて例えばライティング (lighting) やヒーティング (heating) を提供する又はコンピューターのような電子機器または遠隔の監視もしくは通信装置を操作する。これら電力発生用途はまた、しばしば、日光またはその他の周囲光源からの直接照明が利用可能でないときにも装置操作が続けられるようにバッテリーまたはその他のエネルギー貯蔵機器を伴う。ここに使用されるとき、用語「抵抗負荷 (resistive load)」は何らかの電力を消費または貯蔵する機器、装置またはシステムを称する。

## 【0004】

伝統的な感光性オプトエレクトロニクス素子は多数の無機半導体たとえば結晶質、多結晶質および非晶質のシリコン、砒化ガリウム、テルル化カドミウムおよ

びその他から構成されてきた。ここで、用語「半導体」は熱的または電磁氣的励起によって電荷担体が誘発されたときに電気を伝導することができる材料を云う。用語「光導電性 (photoconductive)」は一般的には、電磁放射エネルギーが吸収されることによって電荷担体の励起エネルギーに変換されて担体が材料中の電荷を伝導すなわち輸送することができるようになるところのプロセスに関係している。用語「光導電体」および「光導電性材料」はここでは、選択された分光エネルギーの電磁放射を吸収して電荷担体を発生させるそれらの性質のために選ばれる半導体材料をいうのに使用される。太陽電池は入射太陽光線パワーを有用な電力に変換できる効率によって特徴づけられる。結晶質または非晶質のシリコンを利用した素子が商業的用途の優位を占めており、そしてあるものは23%以上の効率を達成した。しかしながら、特に大きな表面積の有効な結晶質系 (crystalline-based) 素子は有意に効率を悪化させる欠陥をもたずに大きな結晶を製造することに固有の問題があるために生産が難しくかつ経費がかかる。他方、高効率の非晶質シリコン素子は安定性の問題に悩まされるであろう。現在商業的に入手可能な非晶質シリコン・セル (silicon cell) は安定化された効率が4~8%である。より最近の努力は経済的な生産コストをもって許容できる光起電力変換効率を達成するために有機の光起電力セルの使用に集中してきた。

#### [0005]

PVデバイスは代表的には、それらが負荷を介して接続され光を照射されたときにそれらが光生成電圧 (photogenerated voltage) を生じるという性質を有する。外部の電子工学的負荷なしで照射されたとき、PVデバイスはその最大可能電圧、開路でのV ( $V_{open\ circuit}$ ) または $V_{oc}$ 、を発生させる。PVデバイスがその電気接点を短絡して照射されるなら、最大短絡電流または $I_{sc}$ が生じる。電力 (パワー) (power) を発生させるのに実際に使用されるとき、PVデバイスは有限抵抗負荷に接続され、そして出力は電流電圧積、 $I \times V$ によって与えられる。PVデバイスによって生成される最大のトータル・パワーは積 $I_{sc} \times V_{oc}$ を越すことが本来できない。最大パワーを引き出すために負荷値が最適化されたとき、電流と電圧はそれぞれ値 $I_{L,}$



、と  $V_{max}$  を有する。太陽電池の性能指数は次のように定義されるフィル・ファクター (fill factor)  $ff$  である：

$$ff = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (1)$$

ここで、 $ff$  は常に 1 未満である、何故ならば、実用において  $I_{sc}$  と  $V_{oc}$  は決して同時には得られないからである。それでも、 $ff$  が 1 に接近するほど、デバイスはより効率的である。

[0006]

半導電性有機材料たとえば有機分子結晶 (organic molecular crystal) (OMC) 材料またはポリマーに十分なエネルギーの電磁輻射線が入射すると、光子は吸収されて励起分子状態を生じることができる。これは記号で、 $S_0 + h\nu \rightarrow S_0^*$  として表わされる。ここで  $S_0$  および  $S_0^*$  はそれぞれ基底および励起分子状態を示す。このエネルギー吸収は、 $\pi$ -結合であってもよい価電子帯での束縛状態 (bound state) からの電子の、 $\pi^*$ -結合であってもよい伝導帯への昇進、または均等的には、伝導帯からの正孔の、価電子帯への昇進、に関連している。有機薄膜光導電体においては、生成された分子状態は励起子である、すなわち、準粒子として輸送される束縛状態にある電子-正孔ペアである、と一般的には信じられる。励起子是对再結合 (geminate recombination) の前に十分な寿命を有することができる。対再結合は元の電子と正孔が互いに再結合することを称しており、他のペアからの正孔または電子との再結合とはちがう。光電流を生じるには、電子-正孔ペアは分離されなければならない。電荷が分離しないと、それらは対再結合プロセスで再結合してしまい、それは消光 (quenching) としても知られており、入射光より低いエネルギーの光を再び発して発光的にか又は熱の発生をもって非発光的にかどちらかでの消光である。

[0007]

これら帰結のどちらも感光性オプトエレクトロニクス素子には望ましくない。

励起子のイオン化または解離は、完全には理解されてはいないが、一般的には、欠陥、不純物、接点 (contact)、界面またはその他の異質部分 (inhomogeneity) で起こると信じられている。しばしば、イオン化はMで示される結晶欠陥のまわりに誘発される電界の中で起こる。この反応は  $S_0^* + M \rightarrow e^- + h^+$  で表わされる。全面電界 (overall electric field) をもたない材料の領域における無作為欠陥でイオン化が起こると、生成された電子-正孔ペアは多分再結合するであろう。有効な光電流を達成するには、電子と正孔はそれぞれの反対電極 (opposing electrode) (それらはしばしば接点と称される) に分かれて集められなければならない。励起子解離は高い電界領域で電界放出 (field-emission) によって起こるか、又は界面で、例えば、銅フタロシアニン (copper phthalocyanine) (CuPc) と3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボキシリク-ビス-ベンズイミダゾール (perylene tetracarboxylic-bis-benzimidazole) (PTCBI) のようなドナー様材料とアクセプター様材料の間の界面で、電荷移動によって起こる。後者は発熱性化学反応、すなわち、いくらかのエネルギーが振動エネルギーとして放出される反応、としてみることができる。この反応が起こるのは、解離励起子のエネルギー分離、すなわち、自由電子 (たとえばPTCBIの中の) と自由正孔 (たとえばCuPcの中の) のエネルギー差、が解離前励起子のエネルギーより小さいからである。

#### 【0008】

接点における電場または異質部分は励起子を解離よりむしろ消光させるかも知れず、結果として電流に対する正味寄与を生じない。従って、光生成された励起子を接点から離しておくことが望ましい。これは励起子の拡散を接合 (junction) 近くの領域に制限する効果を有するので、接合関連の (junction associated) 電場は接合近くの励起子の解離によって解放された電荷担体を分離するための増加した機会を有する。

#### 【0009】

この点では、有機感光性オプトエレクトロニクス素子 (organic ph

otosensitive optoelectronic devices)  
(OPODs)と有機発光素子(organic light emitting devices)(OLEDs)との間の区別のいくつかについて認識されるべきである。OLEDにおいては、素子の中への正孔と電子の流れを生じさせるために素子にバイアスが印加される。OLEDsにおいては、やがては発光的に(radiatively)又は非発光的に(non-radiatively)再結合するであろう励起子が一般に形成される。OLEDsにおいては、最大発光性再結合が望まれる結果である。OPODsにおいては、最大励起子生成および解離が望まれる結果である。素子の異なる目的は材料および層厚さの異なる選択に通じる。OPOD感光性材料はそれらの吸収特性について選ばれるが、OLEDs用の発光性(photoluminescent)材料はそれらの発光特性(emissive property)について選ばれる。

#### [0010]

かなりの容積を占める内在発生電界を生じさせるためには、通常の方法は適切に選ばれた伝導特性をもった材料の2つの層を並置する(juxtapose)ことであり、特に、分子の量子エネルギー状態についてのそれらの分布に関する。これら2つの材料の界面は光起電性ヘテロ接合(photovoltaic heterojunction)と呼ばれる。伝統的な半導体理論においては、PVヘテロ接合を形成するための材料は一般的には、nまたはドナー型、又は、pまたはアクセプター型、のどちらかであるといわれている。ここで、n型は主要担体のタイプが電子であることを云う。これは多数の電子を比較的自由エネルギー状態で有する材料としてみることができる。p型は主要担体のタイプが正孔であることを云う。かかる材料は多数の正孔を比較的自由エネルギー状態で有する。背景(background)のタイプ、すなわち、光生成されなかった、主要担体濃度は、欠陥または不純物による故意でないドーピングに主として依存する。不純物のタイプおよび濃度はフェルミ・エネルギーまたは準位の値を、最高被占分子軌道(highest occupied molecular orbital)(HOMO)と最低空分子軌道(lowest unoccupied molecular orbital)(LUMO)の間のギャッ

ブいわゆるHOMO-LUMOギャップの範囲内で、決定する。フェルミ・エネルギーは占有の確率が1/2に等しいところのエネルギーの値によって表わされる分子の量子エネルギー状態の統計的占有を特徴付ける。LUMOエネルギーに近いフェルミ準位は電子が主要担体であることを示している。HOMOエネルギーに近いフェルミ・エネルギーは正孔が主要担体であることを示している。従って、フェルミ・エネルギーは伝統的な半導体の第一の特性決定用の性質であり、そして原型的PVヘテロ接合は伝統的にp-n界面である。

#### 【 0 0 1 1 】

相対的な自由担体濃度のほかに、有機半導体における有意な性質は担体移動度 (carrier mobility) である。移動度は電界にตอบสนองして電荷担体が伝導性材料の中を移動できる容易性を測定する。自由担体濃度とちがって、担体移動度は結晶対称性および周期性のような有機材料の固有特性によってかなり決定される。適切な対称性および周期性は、より高い正孔移動度を生じるHOMO準位のより高い量子波動関数の重なり、又は同様に、より高い電子移動度を生じるLUMO準位のより高い重なりを生じることができる。さらに、有機半導体たとえば3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボキシン酸二無水物 (perylene tetracarboxylic dianhydride) (PTCDA) のドナー性またはアクセプター性はより高い担体移動度をもって争っているかも知れない。たとえば、化学推論はPTCDAについてドナーまたはn型の特性を示唆するが、実験は正孔移動度が電子移動度よりも数オーダーも大きいので正孔移動度が決定的なファクター (critical factor) であることを示している。結果はドナー/アクセプター判定基準からの構成予測が実際のデバイス性能によって支持されないかも知れないということである。有機材料のこれら独特の電子工学的性質のために、それらを「p型」または「アクセプター型」および「n型」または「ドナー型」として示すよりも、「正孔輸送層」 (hole-transporting-layer) (HTL) または「電子輸送層」 (electron-transporting-layer) (ETL) の名称がしばしば使用される。この表示法においては、ETLは優先的に電子伝導性であり、そしてHTLは優先的に正孔輸送性である。用語「整流 (rec

t i f y i n g ) 」は、中でも、界面が非対称性伝導特性を有する、すなわち、界面が電子的電荷輸送、好ましくは一方向の、を支持する、ということを意味する。整流作用は適切に選ばれた材料間のヘテロ接合に生じるビルトイン電界 ( b u i l t - i n e l e c t r i c f i e l d ) と通常関連している。

[ 0 0 1 2 ]

感光性オプトエレクトロニクス素子の中に使用される電極または接点は重要な考慮すべき事項である。感光性オプトエレクトロニクス素子においては、素子の外部からの周囲電磁放射の最大量が光導電的に活性な内部領域に入れるようにすることが望ましい。すなわち、電磁放射線が光導電的吸収によって電気に変換されることが出来る場所へ電磁放射線を獲得することが望ましい。しばしば、これは電氣的接点の少なくとも1つが入射電磁放射線を最小に吸収し且つ最小に反射するべきであることを要求する。すなわち、かかる接点は実質的に透明であるべきである。ここに使用されるとき、用語「電極 ( e l e c t r o d e ) 」および「接点 ( c o n t a c t ) 」は光生成電力を外部回路に引き渡すための又はバイアス電圧を素子に付与するための媒体を提供する層を称するに過ぎない。すなわち、電極または接点は有機感光性オプトエレクトロニクス素子の光導電的に活性な領域と、電荷を外部回路に又はから輸送するためのワイヤ、リード、トレースまたはその他手段との間の界面を提供する。用語「電荷移動層 ( c h a r g e t r a n s f e r l a y e r ) 」はここでは、電極に似ているが電荷移動層だけが電荷担体をオプトエレクトロニクス素子の1つのサブセクションから隣接サブセクションに送達するという点で電極とは異なっている層を称するために使用される。ここで使用されるとき、材料の層、または異なる材料の一連の数層は、層 ( 単数または複数 ) が関係波長 ( r e l e v a n t w a v e l e n g t h ) の周囲電磁放射線の少なくとも50%が層 ( 単数または複数 ) を通って透過されるのを許すときに「透明 ( t r a n s p a r e n t ) 」であると云う。同様に、関連波長の周囲電磁放射線の若干のしかし50%未満の透過を許す層は「半透明 ( s e m i - t r a n s p a r e n t ) 」であるという。

[ 0 0 1 3 ]

電極または接点は通常、金属または「金属代用物 ( m e t a l s u b s t i

l u t e s ) 」である。ここで、用語「金属」は基本的に純粋な金属たとえばMgからなる材料、および2つ以上の基本的に純粋な金属たとえばMg : Agと表わすMgとAgからなる材料である金属合金、の両方を包含して使用される。ここでは、用語「金属代用物」は通常定義における金属ではないが或る妥当な応用に望まれる金属様性質を有する材料を称する。電極および電荷移動層のための慣用される金属代用物はドーピングされた広いバンドギャップの半導体、たとえば、透明な伝導性酸化物、たとえば、酸化インジウム錫 (ITO)、酸化ガリウムインジウム錫 (GITO)、および酸化亜鉛インジウム錫 (ZITO) を包含するであろう。特に、ITOはそれを約3900オングストロームより大きい波長に対して透明にする約3.2 eVの光バンドギャップ (optical band gap) をもった高度にドーピングされた縮退型 (degenerate) n+半導体である。別の適する金属代用物材料は透明な伝導性重合体ポリアナリン (polyaniline) (PANI) およびその化学関係物である。金属代用物はさらに広範囲の非金属材料から選ばれてもよく、ここで用語「非金属 (non-metallic)」は材料がその化学結合されてない形態の金属を含有しないことを条件に広範囲の材料を包含することを意味する。金属がその化学的に結合されてない形態で、単独でか又は合金として別の1つ以上の金属との組合せでかのどちらかで存在するときには、金属はその金属形態 (metallic form) で存在するとか又は「フリーメタル (free metal)」であるとか替わりに云われてもよい。従って、本発明の金属代用物電極は時には「無金属 (metal-free)」と称されてもよく、ここで用語「無金属」はその化学的に結合されてない形態の金属を含有しない材料を包含することを明白に意味する。フリーメタルは電子伝導帯の中で金属格子全体に自由に動ける価電子の海から結果生じる化学結合のタイプと考えるとよい金属結合の形態を典型的に有する。金属代用物は金属成分を含有していてもよいが、それらは幾つかの基材 (base) 上で「非金属」である。それらは純粋なフリーメタルでもないしフリーメタルの合金でもない。金属がそれらの金属形態で存在するときには、電子伝導帯はその他の金属的性質の中でも高い電気伝導率および光線に対する高い反射率を提供する傾向がある。

## 【 0 0 1 4 】

代表的な従来の光起電性デバイスの構成は有機2重層セルである。2重層セル ( b i l a y e r c e l l ) においては、電荷分離は主に有機ヘテロ接合で起こる。拡散電位 ( b u i l t - i n p o t e n t i a l ) はヘテロ接合を形成するために接している2つの材料間のHOMO-LUMOギャップエネルギー差によって定まる。かかるヘテロ接合についてのHOMO-LUMOエネルギー準位は図1に概略的に図解されており、図1では、101は陽極を表わし、102はHTL層を表わし、103はETL層を表わし、そして104は陰極を表わす。HTLとETLの間のHOMO-LUMOギャップオフセット ( o f f s e t ) はHTL/ETL界面のまわりに電界を生じる。

## 【 0 0 1 5 】

ここでは、用語「陰極」は次のように使用される。周囲照射下のそして抵抗負荷と接続されそして外部からの印加電圧なしの、非積層 ( n o n - s t a c k e d ) P V デバイス、または積層 ( s t a c k e d ) P V デバイスの単一ユニット、たとえば、太陽電池、においては、電子は隣接光導電性材料から陰極へ移動する。同様に、用語「陽極」が使用され、そこでは、照射下の太陽電池においては正孔が隣接光導電性材料から陽極へ移動し、それは逆の仕方で移動する電子に均等である。これらの用語がここで使用されるとき、陽極と陰極は電極または電荷移動層であってもよいということが留意されるであろう。

## 【 0 0 1 6 】

有機P V デバイスは代表的には、1%以下のオーダーである比較的低い量子収率 ( 吸収された光子の生成された担体ペアに対する比率、または電磁放射から電気への変換効率 ) を有する。これは、一部には、固有の光導電性プロセスの二次特性によると考えられる ; すなわち、担体生成は励起子生成、拡散およびイオン化を、上記のように、要求する。これら収率を増加させるためには、材料および素子構成は量子収率および従ってパワー変換効率を高めることができることが望ましい。

## 【 0 0 1 7 】

トンプソン ( T h o m p s o n ) らは米国特許出願第09/311, 126号

「電界燐光に基づく非常に高効率の有機発光素子 (Very High Efficiency Organic Light Emitting Devices Based on Electrophosphorescence)」の中に、素子効率を高めるために有機発光素子 (organic light emitting device) (OLED) の中の発光層 (emission layer) に励起子を閉じ込めるための励起子阻止層の使用を記載した。本発明の関係においては、EBLは隣接有機層からEBLへの又はEBLを横切った励起子の拡散を妨げるその能力を特徴としている。

## 【 0 0 1 8 】

「有機分子のビーム・デポジションおよび関連技術によって成長した有機超薄膜 (Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques)」, ケミカル・レビューズ第97巻第6号1997 (以後、フォレストのケミ. レヴ. 1997) と、アーバー, シー. (Arbour, C.), アームストロング, エヌ. アール. (Armstrong, N. R.), ブリーナ, アール. (Brina, R.), コリンズ, ジー. (Collins, G.), ダンチジャー, ジェー. ピー. (Danziger, J. - P.), リー, ピー. (Lee, P.), ネベスニー, ケー. ダブリュー. (Nebesny, K. W.), パンコウ, ジェー. (Pankow, J.), ウェイト, エス. (Waite, S.) の「薄膜分子半導体材料の表面ケミストリーおよびフォトエレクトロケミストリー (Surface Chemistries and Photoelectrochemistries of Thin Film Molecular Semiconductor Materials)」、モレキュラー・クリスタルズ・アンド・リキッド・クリスタルズ (Molecular Crystals and Liquid Crystals)、1990、183、307 (以後、アーバー等) は、類似タイプの光導電体の交互薄膜層スタック (stacks) は単層構造を使用するものよりも光生成担体収集効率を高めるのに使用することができたことを開示している。さらに、これら出典には、層厚さが励起子寸法に匹敵するようになる



と量子サイズ効果が起こる多重量子井戸 (multiple quantum well) (MQW) 構造が記載されている。

[ 0 0 1 9 ]

( 発 明 の 概 要 お よ び 目 的 )

効率的な有機感光性オプトエレクトロニクス素子の設計にはいくつかの指針が銘記されなければならない。励起子拡散長さ $L_0$ は層厚さ $L$ より大きいか又はそれに匹敵することが望ましい、何故ならば、殆どの励起子解離 (dissociation) は界面で起こるであろうからである。 $L_0$ が $L$ 未満であると、多数の励起子が解離前に再結合するかも知れない。さらには、光導電性材料の全厚は太陽電池に入射した輻射線のほぼ全てが吸収されて励起子を生成するように電磁輻射線吸収長さ $1/\alpha$  (ここで、 $\alpha$ は吸収係数である) のオーダーであることが望ましい。しかしながら、厚さはヘテロ接合電界の度合に比べて大きすぎて多数の励起子が無電界領域 (field-free region) で生成されるようにはなるべきではない。これについての1つの理由は電界が励起子の解離を助けるということである。別の理由は励起子が無電界領域で解離すると対再結合、または消光、をこうむり光電流に何も寄与しないらしいということである。さらに、電界は電極/半導体界面に存在するかもしれない。電極界面におけるこれら電界も励起子消滅を促すことがある。さらに、光導電層の厚さは有機半導体の高いバルク抵抗率 (bulk resistivity) のせいで過度の直列抵抗を避けるために可能な限り薄くすべきである。

[ 0 0 2 0 ]

他方、別の考慮されるべき相殺事項は励起子解離界面と隣接電極との間の距離が増すほど界面周辺の電界領域がより大きい容積にわたってより高い値を有するであろうということである。電界強さの増加とともに光吸収が増加するので、より多くの励起子が生成されるであろう。また、より高い電界はより速い励起子解離も促進するであろう。

[ 0 0 2 1 ]

拡散長さ制約を免れるための1つの手段はナノテクスチャード (nanotextured) 材料、ポリマーブレンド、狭い間隔、反復される界面、または空

間分布された ( s p a t i a l l y d i s t r i b u t e d ) 解離部位を使用して達成できるような、多重の又は高度に何倍にもされた ( h i g h l y f o l d e d ) 界面を有する薄いセルを使用することであるということが示唆されていた。今までは、これら提案はどれも、太陽電池の全体性能における有意な改良を、特に高い照射強度では、もたらさなかった。

## 【 0 0 2 2 】

従って、本発明においては、より高い内部および外部の量子効率解離する界面近くの領域に光生成励起子を閉じ込めるため且つ感光性有機／電極界面で消光する寄生 ( p a r a s i t i c ) 励起子を防ぐために1つ以上の励起子阻止層 ( E B L s ) を O P O D s の中に包含させることによって達成された。励起子が拡散されるであろう容積を限定することに加えて、E B L は電極のデポジション中に導入される物質に対する拡散障壁としても作用することができる。いくつかの状況においては、E B L はそうしないと O P O D を機能しなくさせ得るピンホールや短絡性欠陥 ( s h o r t i n g d e f e c t ) を充填するのに十分なほどに厚くすることができる。従って、励起子阻止層は脆い有機層をその有機材料上への電極デポジション時に生じる損傷から防護する助けができる。

## 【 0 0 2 3 】

本発明を構成する E B L s は、励起子が阻止される隣接有機半導体のそれよりも実質的に大きい H O M O - L U M O エネルギーギャップを有することから、それら E B L s の励起子阻止特性を引き出すと考えられる。従って、閉じ込められた励起子は量子エネルギーを考慮すると E B L の中に存在することを妨げられる。E B L が励起子を阻止することは望ましいが、E B L がさらに全ての電荷運搬量子を阻止することは望ましくない。しかしながら、隣接エネルギー準位の本質によって、E B L は必然的に一方の符号の電荷担体を阻止するであろう。設計によって、E B L は2つの隣接層間に、通常、有機感光性半導体層と電極または電荷移動層との間に、常に存在するであろう。隣接する電極か又は電荷移動層かは、陰極または陽極どちらかとの関係にあらう。従って、素子の中の与えられた位置における E B L のための材料は所望の符号の担体が電極または電荷移動層へのその輸送を妨害されないように選ばれるであろう。適切なエネルギー準位の整合

( a l i g n m e n t ) は電荷移動に対する障壁が存在しないことを確実にし、直列抵抗の増加を防ぐ。材料の励起子阻止性が固有の性質ではないということは認識されるべきである。与えられた材料が励起子阻止材 ( b l o c k e r ) として作用するかどうかは隣接の有機感光性材料の H O M O と L U M O の相対準位に依存する。従って、或るクラスの化合物を励起子阻止材として孤立して同定することはそれらが使用される素子の関係を考慮せずには不可能である。しかしながら、ここの教示をもってすれば、当業者は与えられた材料が O P O D を構成するために選ばれた材料の組と共に使用されるとき励起子阻止層として機能するかどうかを同定できるであろう。

[ 0 0 2 4 ]

たとえば、図 2 A ~ 図 2 C は望まれない励起子拡散を抑制しそして素子効率を向上させるための 1 つ以上の E B L s を有する 2 重層 O P O D s の 3 タイプを図解している。これらの図は 1 つ以上の E B L s を有する O P O D セルの様々な態様を構成する様々な材料の相対エネルギー準位を概略的に描いている。各図中の終端の線は端部の電極または電荷移動層の仕事関数を表わしている。陰影ボックスは O P O D の様々な成分層の相対的な H O M O - L U M O エネルギーギャップを表わしている。

[ 0 0 2 5 ]

図 2 A に関しては、O P O D デバイス 2 A 0 0 は陽極層 2 A 0 1、たとえば、酸化インジウム錫 ( I T O )、正孔輸送層 ( H T L ) 2 A 0 2、たとえば、約 1 . 7 e V の L U M O - H O M O 分離を有すると考えられる C u P c、電子輸送層 ( E T L ) 2 A 0 3、たとえば、やはり約 1 . 7 e V の L U M O - H O M O 分離を有すると考えられる P T C B I、励起子阻止層 ( E B L ) 2 A 0 4、たとえば、約 3 . 5 e V の L U M O - H O M O 分離を有すると考えられる 2 , 9 - ジメチル - 4 , 7 - ジフェニル - 1 , 1 0 - フェナントロリン ( バトクプロイン ( b a t h o c u p r o i n e ) または B C P と呼ばれる )、および陰極層 2 A 0 5、たとえば、銀、を含む。E B L 2 A 0 4 における大きな L U M O - H O M O エネルギーギャップは E T L 2 A 0 3 から E B L 2 A 0 4 への励起子の拡散を妨げるであろうことが認識されるはずである。また、同時に、E B L 2 A 0 4 は、E

TL2A03とEBL2A04のHOMO準位間の逆ギャップ (unfavorable gap)、すなわち、EBLの高いイオン化電位、のために、ETL2A03から陰極へ向かう正孔の輸送を阻止するであろう。しかしながら、この効果は殆ど重要にはならない、何故ならば、HTL/ETL界面の周辺に発生した内部電界は正孔を陽極層1に向かって駆動させてETL/EBL界面領域の近くには比較的少数の正孔しか存在しないようにする傾向があるからである。この正孔阻止局面の1つの結果はEBL2A04が最適には陰極側EBLであるということである。また、ETLとしてPTCBIをそしてEBLとしてBCPを使用する図解例においてはETL/EBL界面における電子にとって僅かに逆のLUMOギャップが付随的に存在することも留意されたい。最適には、陰極側EBLとして使用される材料は電子に対する望まない障壁が最小になるように隣接ETL材料のLUMO準位に接近して調和するLUMO準位を有することが望ましい。

[ 0 0 2 6 ]

図2Bには、陽極側EBLの似た状況が描かれている。OPOD素子2B00は陽極層2B01、たとえば、酸化インジウム錫 (ITO)、励起子阻止層 (EBL) 2B02、たとえば、4, 4', 4"-トリス {N, -(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ} トリフェニルアミン (m-MTDA TA) またはポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) を含む。m-MTDA TAおよびPEDOTについてのLUMO-HOMO分離は正確には知られていないが、図2Bに描かれているようであると考えられる。OPODはさらに正孔輸送層 (HTL) 2B03、たとえば、CuPc、電子輸送層 (ETL) 2B04、たとえば、PTCBI、および陰極層2B05、たとえば、銀を含む。EBL2B02における大きなLUMO-HOMOエネルギーギャップはHTL2B03からEBL2B02への励起子の拡散を妨げるであろうことが認識されるはずである。また、同時に、EBL2B02はHTL2B03とEBL2B02のLUMO準位間の逆ギャップすなわちEBLの高いLUMO準位によってHTL2B03から陰極へ向かっての電子の輸送を阻止するのである。しかしながら、この効果は殆ど重要にはならない、何故ならば、HTL/ETL界面の周辺に発生した

内部電界は電子を陰極層2B05に向かって駆動させてHTL/EBL界面領域の近くには比較的少数の電子しか存在しないようにする傾向があろうからである。この電子阻止局面の1つの結果はEBL2B02が最適には陽極側EBLであることである。

## 【0027】

最後に、図2Cには、陽極側および陰極側両方のEBLsを有するOPOD2C00の様々な相対エネルギー層が図解されている。陽極層2C01、たとえば、ITO、陽極側EBL2C02、たとえば、m-MTDA TAまたはPEDOT、HTL2C03、たとえば、CuPc、ETL2C04、たとえば、PTCBI、陰極側EBL2C05、たとえば、BCP、および陰極層2C06、たとえば、銀。従って、陽極側EBLおよび陰極側EBLの両方をもって、HTL2C03およびETL2C04の中に生成された励起子はそれらが好ましくは解離するまで又は望ましくないことには消光するまで有効に閉じ込められる。

## 【0028】

そのエネルギー状態が図2Dに描かれているところの複層構造は高度に効率的な受光素子 (photodetector) である。図2Dにおいては、2D01は透明陽極、たとえば、ITOであり、それは、幾つかのHTLたとえばCuPc、層2D02、の1つに隣接している。HTL層2D02の間には、そして励起子阻止層2D04に隣接して、幾つかのETL、たとえばPTCBI、層2D03がある。励起子阻止層2D04はこの例ではBCPである。励起子阻止層2D04は、たとえば銀である陰極2D05に隣接している。アーバー等およびフォレストのケミ、レヴ、1997は、多数のHTL-ETL界面は素子から励起子を抽出するためにバイアスが付与されたときに効率的な自由担体発生を提供できるということを示唆した。しかしながら、アーバーおよびフォレストはかかる素子における効力をさらに高めるためのここに記載されたような励起子阻止層の使用を示唆しなかった。

## 【0029】

本発明によればバイアスなしで操作するそしてEBLを包含するOPODsは光電流の重大な損失を伴わずに非常に薄くできる。従って、EBLsを包含する

OPODsは、フォレスト等の米国特許出願第09/136,342号、第09/136,166号、第09/136,377号、第09/136,165号、第09/136,164号（以後、まとめて「フォレストOPOD出願」）（それらはそれらの全体が本願明細書の中に組み入れられる）の高度に効率的なOPODsと組み合わせて使用されてもよい。EBLsを包含するそして多数のサブセルを有するおよび（または）導波路構成を包含する積層（stacked）OPODsは高い内部および外部の量子効率を達成するために本発明に従って構成されてもよい。

【0030】

用語「サブセル（subcell）」が以後使用されるとき、それは本発明に従って励起子阻止層を包含していてもよい有機感光性オプトエレクトロニクス構成を称する。サブセルが個々に感光性オプトエレクトロニクス素子として使用されるとき、それは代表的には、電極の完全なセット、すなわち、正と負、を包含する。ここに開示された通り、幾つかの積層構成においては、隣接サブセルは共通の即ち共有の電極または電荷移動層を利用することが可能である。他の場合においては、隣接サブセルは共通の電極または電荷移動層を共有しない。用語「サブセル」はここでは、各サブユニットがそれ自身の固有の電極または共有の電極または電荷移動層を隣接サブユニットと共に有するかどうかに関係なくサブユニット構成を包含するものとして開示される。ここでは、用語「セル」、「サブセル」、「ユニット」、「サブユニット」、「セクション」、および「サブセクション」は光導電性層または層のセットおよび隣接する電極または電荷移動層を称するために交換可能に使用される。ここで使用されるとき、用語「スタック（stack）」、「積層（スタック（stacked）」）、「マルチセクション」および「マルチセル」は1つ以上の電極または電荷移動層によって分離された複層の光導電性材料を有する何らかのオプトエレクトロニクス素子を称する。

【0031】

太陽電池の積層サブセルはサブセルを隔離する電極に外部の電気接続がなされることを可能にする真空蒸着技術を使用して加工されてもよいので、デバイス中のサブセルの各々は太陽電池によって生成される電力および（または）電圧が最

大化されるべきであるかどうかには依存して並列または直列に電気接続されてもよい。並列電気構成はサブセルが直列に接続されるときよりも実質的により高いフィッ・ファクターが実現されるのを可能にするので、本発明の積層太陽電池 (stacked solar cell) の態様向けに達成されるであろう改良された外部量子効率、積層太陽電池のサブセルが並列に電気接続されてもよいという事実、に寄与されるかも知れない。

【 0 0 3 2 】

光導電性有機材料の高い直列抵抗は高い電力使用のための直列構成でのサブセルの使用を阻害するが、或る種の応用、たとえば、液晶ディスプレイ (LCD) を操作することにおける、が存在し、それ用には、より高い電圧が、しかし低い電流でのみ且つ従って低い電力レベルで、要求されるであろう。このタイプの応用のためには、積層直列接続太陽電池は必要電圧をLCDに付与するのに適するであろう。かかる高電圧デバイスをつくるように直列に電気接続されたサブセルから太陽電池が構成される場合には、積層太陽電池は非効率を減じるためにほぼ同じ電流を生じる各サブセルを有するように製造されてもよい。たとえば、入射輻射線が一方向にだけ通過するならば、積層サブセルは入射輻射線に最も直接に露出される最も外側のサブセルが最も薄いことをもって、増大する厚さを有してもよい。かわりに、サブセルが反射性表面の上に重ねられるならば、個々のサブセルの厚さは元方向と反射方向とから各サブセルに入る全ての合わせた輻射線に対して責任を負うように調節されてもよい。

【 0 0 3 3 】

さらに、多数の種々の電圧を生じることができる直流電力供給を有することが望ましいかも知れない。この応用のためには、介在電極への外部接続は大きな実用性を有することができる。従って、サブセルの全セットをとおして生成される最大電圧を提供できることに加えて、好例の態様、本発明の積層太陽電池はサブセルの選ばれたサブセット (subset) から選ばれた電圧をタッピングすること (tapping) によって単一電源から複数の電圧を提供するのにも使用されてもよい。

【 0 0 3 4 】

代表的な態様は透明な電荷移動層を含んでいてもよい。ここに記載されたように、電荷移動層は必ずではないがしばしば無機質でありそしてそれらは一般的に光導電的に活性でないように選択されるということによって、電荷移動層はE T LおよびH T L層から区別される。

【 0 0 3 5 】

本発明の態様はオプトエレクトロニクス素子の透明電極の1つ以上として、パーサラシ ( P a r t h a s a r a t h y ) 等の米国特許出願第 0 9 / 0 5 4 , 7 0 7 号 ( 「パラサラシ ( P a r a s a r a t h y ) ' 7 0 7 」 ) に開示されているような高度に透明な非金属の低抵抗陰極またはフォレスト等の米国特許第 5 , 7 0 3 , 4 3 6 号 ( 「フォレスト ' 4 3 6 」 ) に開示されているような高度に効率的な低抵抗の金属/非金属複合体陰極を包含してもよい。陰極の各タイプは高度に透明な非金属の低抵抗陰極を形成するために銅フタロシアニン ( C u P c ) 、 P T C D A および P T C B I のような有機材料の上か又は高度に効率的な低抵抗の金属/非金属複合体陰極を形成するために薄い M g : A g 層の上かどちらかの上に I T O 層をスputタデポジット ( s p u t t e r d e p o s i t i n g ) させる工程を包含する加工プロセスで好ましく製造される。パラサラシ ' 7 0 7 は、その上に I T O 層がデポジットされているところの有機層の代わりに、その上に有機層がデポジットされているところの I T O 層は効率的な陰極として機能しないということを開示している。

【 0 0 3 6 】

本発明の目的は O P O D または O P O D サブセルの内部量子効率を増加させるために 1 つ以上の励起子阻止層を含む O P O D または O P O D サブセルを提供することである。

【 0 0 3 7 】

本発明の目的は高い外部量子効率をもって操作できそして積層 O P O D サブセルを含んでいる O P O D を提供することである。

【 0 0 3 8 】

本発明の別の目的は最適 O P O D サブセルの最大内部量子効率に近づく外部量子効率をもって操作できる積層 O P O D を提供することである。



## 【 0 0 3 9 】

本発明の別の目的はより効率的に電荷担体を光生成するための入射輻射線の改良された吸収をOPODに付与することである。

## 【 0 0 4 0 】

本発明の更なる目的は改良された $V_{oc}$ および改良された $I_{sc}$ をもつOPODを提供することである。

## 【 0 0 4 1 】

本発明の別の目的はサブセルの並列の相互電気接続を有する積層OPODを提供することである。

## 【 0 0 4 2 】

本発明のさらなる目的は、ボトム層 (bottom layer) によって反射された電磁輻射線を捕獲することによって全体の電磁輻射線吸収を増加させるために透明電極をもち且つ実質的に反射性のボトム層を有する複数の有機OPODサブセルから構成された積層OPODを提供することである。

## 【 0 0 4 3 】

本発明のさらなる目的は励起子阻止層を有する導波路構成OPODを提供することである。

## 【 0 0 4 4 】

本発明のさらに別の目的は伝導性または絶縁性基板 (substrate) を包含するOPODsを提供することである。

## 【 0 0 4 5 】

本発明のさらなる目的は剛性 (rigid) または可撓性 (flexible) 基板を包含するOPODsを提供することである。

## 【 0 0 4 6 】

本発明のさらなる目的は使用される有機材料が高分子または非高分子の薄膜であるOPODsを提供することである。

## 【 0 0 4 7 】

本発明の上記の及びその他の特徴は図と組み合わせてなされた下記の例示態様の詳細な記述からさらに容易に明らかになるであろう。

【 0 0 4 8 】

( 詳細な記述 )

デバイスが構成され、そしてデータ例は本発明の例示態様特に図3に描かれたデバイスについて記録された。

【 0 0 4 9 】

図3では、OPOD300は銀のような適する電極材料の陰極301、BCPのような適する材料のEBL302、PTCBIのようなETL303、CuPcのようなHTL304、およびITOのような適する電極材料の陽極を有する。かかるデバイスにおいては、電極の少なくとも1つは電磁輻射線の進入を許すように透明でなければならない。以後、計算およびデータは実際のデバイスから呈示されそして先行技術および理論と比較されている。本発明によるデバイスのその他の見込みある態様も記載されている。

【 0 0 5 0 】

例示態様は～1500オングストローム厚さの透明で導電性の酸化インジウム錫 (ITO) 陽極 (40Ω/sq. のシート抵抗をもった) で被覆された予め清浄にされたガラス基板の上に加工された。デポジションに先立って、有機材料は熱勾配昇華 (thermal gradient sublimation) を使用して3サイクルで精製された。膜は次のような順序で超真空 ( $1 \times 10^{-10}$  トル) での有機分子ビームデポジションを使用してITOの上に成長された: ドナー様銅フタロシアニン (CuPc) の30オングストローム～600オングストロームの厚さの膜、その後に、アクセプター様3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボキシリックビスイミダゾール (PTCBI) の30オングストローム～600オングストロームの厚さの膜。次に、バトクプロイン (bathocuproine) (BCP) EBLの100オングストローム～200オングストローム厚さの膜がデポジットされた。ここで、3.5eVエネルギーギャップをもつBCPは、隣接PTCBI層から、トップの厚さ800オングストロームのAg陰極 (有機材を大気に出した後に別個の真空チャンバーの中で直径1mmの開口部をもつシャドーマスクを介して  $1 \times 10^{-6}$  トルでエバポレートされた (evaporated)) へ、電子を容易に輸送することができる有効な励起子

阻止材であることが先に示されている。完成OPODsの全ての電気測定は別に特定されていない限りは空気中で行われた。

#### [ 0 0 5 1 ]

図4は右界面についての2つの異なる境界条件下での感光性有機材料中の位置の関数として理論計算された励起子密度である。両方の励起子プロファイルは、膜全体にわたっての励起子の均一生成を想定して、感光性有機材料例えばPTCBIの60オングストローム厚の層についてのものである。均一生成は $L_0 < \frac{1}{\alpha}$ 、すなわち、吸収長さが励起子拡散長さよりはるかに大きい、と想定することからの帰結である。ここで、励起子拡散長さ $L_0$ は30オングストロームであるとされた。実線はEBLを右側に想定する。破線は右側に消光性界面(quenching interface)を有する。どちらの場合においても、左側界面は意図的な励起子シンク(sink)(たとえば、態様300におけるCuPc/PTCBI界面)である。本発明に従うデバイスたとえば300においては、励起子はそれらが自由電荷担体のペアに変換されるところの励起子シンク界面できっぱり失われる。グラフの右端における実線曲線のはるかに高い値はEBLとの界面での励起子再結合がはるかに低くそして好ましくは無視できることを表わしている。

#### [ 0 0 5 2 ]

図5は或るOPOD構成におけるEBLの別の有益な寄与を図解している。金属の背面電極(back electrode)たとえばAgを有するOPODの中に励起子阻止層を挿入したときには活性領域は消尽性オプティカル・エレクトリック・フィールド(vanishing optical electric field)の領域から離れるようにシフトすると予測される。このグラフからわかるように、励起子阻止層たとえばBCPの挿入はデバイスの活性領域におけるオプティカル・フィールドの電気成分の平方の平均値を有効に増加させる。描かれたオプティカル・エレクトリック・フィールドのプロファイルは概念上であり、そして光反射に対応する金属界面での境界条件のせいで起こる。実際のオプティカル・エレクトリック・フィールドのプロファイルは入射光が横切るそれぞれの層の誘電率に依存し、そして入射光の様々な波長について変動する。詳

細は変動するかも知れないが、図5に描かれているような例示デバイス構成へのEBL層の挿入が背面反射性電極とヘテロ接合との間のいくらかの更なる隔離を与えることは明らかである。これはより高いオプティカル・エレクトリック・フィールドの領域にヘテロ接合を置くことでありそうである。オプティカル・エレクトリック・フィールドのシフトは活性層の吸収および従って光子収集効率を増加させる。これは内部量子効率 (internal quantum efficiency) に影響しない。しかしながら、後述する導波路構成のように、捕獲された光が光活性層中を複数回反射されるデバイスにおいては、それは高い外部効率 (external efficiency) を得るために光がとらなければならない通過の必要数に影響する。一般に反射層を欠く積層デバイスにおいては、この吸収増強効果は存在しないであろう、何故ならば、オプティカル・エレクトリック・フィールドの平均平方値は一般的には入射輻射線のデバイス中への侵入深さ (penetration depth) の純粋減衰関数 (purely decaying function) であるからである。

[ 0 0 5 3 ]

図6は本発明を具現する幾つかの例示デバイスたとえばITO/CuPc/PTCBI/BCP/Agの $\lambda = 620\text{ nm}$  (CuPcの吸収ピークに相当する) における外部量子効率 ( $\eta_{\text{ext}}$ ) を、様々な層厚さの関数として示している。300オングストロームのPTCBIと100オングストロームのBCPを有するデバイス (黒丸) については、CuPc層の厚さが減少すると、 $\eta_{\text{ext}}$ の増加が観察される。同様に、300オングストロームのCuPcと100オングストロームのBCPを有するデバイス (黒四角) については、PTCBI層の厚さが減少すると、 $\eta_{\text{ext}}$ の増加が $\lambda = 540\text{ nm}$  (PTCBIの吸収ピーク) で観察される。BCP-EBLが除かれると、PVセル (PV cell) 光電流応答 (response) は最も薄いセルについては有意に低下する、たとえば、300オングストロームのCuPcと様々な厚さのPTCBI層を有するデバイス (白丸) について示されているように。このBCP層はたった60オングストロームの活性層全厚をもったデバイスの加工を電気短絡なしで見込まれることに留意されたい。加えて、電気測定はセルの直列抵抗が200オングストロームのBC

Pのような厚さのBCP層については影響されないままであることを示している。EBLの存在下での光活性層の厚さの減少による $\eta_{\text{int}}$ の単調増加と $\eta_{\text{ext}}$ の更により大きな増加は、励起子は有効な解離とその後の電荷収集のためにヘテロ界面に拡散しなければならないという印象的な証拠を与える。より厚い膜についての減少する外部量子効率 (external quantum efficiency) は、さらに、もっぱら、不活性領域 (すなわち、ヘテロ界面からの1つの拡散長さより更なる領域) における増大した吸収による。光生成された励起子を消光性Ag界面 (quenching Ag interface) から離して維持することに加えて、EBLは電子輸送層の中へのAgクラスター (cluster) の侵入を防ぐ助けもする。かかるクラスターは短絡欠陥 (shorting defect) を起こさせそして励起子のための追加の消滅部位を提供することがある。

#### [ 0 0 5 4 ]

本発明による別のデバイスたとえばITO/150オングストロームCuPc/60オングストロームPTCBI/150オングストロームBCP:PTCBI/800オングストロームAgの、AM1.5の分光照明の様々な強度の下での、電流対電圧 (I-V) 測定が図7に示されている。可変強度のシミュレートされた分光照明は、AM1.5及びビームを減衰させるための中性濃度 (neutral density) フィルターを備えた150WのXeアークランプを使用して窒素雰囲気下で、得られた。(オプティカル・パワー (optical power) はニューポート社 (Newport, Inc.) からの較正 (calibrated) Siフォトダイオードを使用して測定された。Xeアークランプはオリエル (Oriental) からのものであった。) I-V応答は $20 \pm 2 \text{ k}\Omega\text{-cm}^2$ の分路 (shunt) 抵抗 (R.A、ここでAは接合面積 (junction area) である) と $30 \pm 10 \Omega\text{-cm}^2$ の小さな直列抵抗を特徴としている。暗電流 (dark current) は $\pi = 1.4 \sim 1.7$ の理想性質係数 (ideality factor) をもった古典的pn接合ダイオードについての表現に従う。これらの値は好ましくは非晶質シリコンセルに匹敵し、そして高分子薄膜セルの従来の報告よりも有意な改良である。

## 【 0 0 5 5 】

B C P 層は～10%（重量による）の P T C B I をドーブされたことが認識されるべきである。本デバイスの中にデポジットされたときの B C P は非晶質であると考えられる。良好な品質の結晶質は E B L としても機能するであろうそしてより良い電子輸送性質を有するであろうと考えられる。しかしながら、良好な結晶質材料を製造することは困難であるか又は非効率的であるかも知れない。現在の明らかに非晶質の B C P の励起子阻止層は膜の再結晶化を示し、それは特に高光照度（light intensity）下では急速である。その結果としての、多結晶質材料への形態変化は電極材料の短絡、空隙又は貫入のような起こり得る欠陥をもったより低品質の膜を生じる。従って、適する比較的大きく安定な分子をもってこの効果を示す、B C P のようないくつかの E B L 材料のドーピングは、E B L 構造を安定化させて性能悪化形態変化を防止することができるということが判明した。さらには、E B L のそれに近い L U M O エネルギー準位を有する材料をもって、提供デバイスの中で電子を輸送している E B L のドーピングは、空間電荷蓄積（space charge built-up）を生じて性能を低下させるであろう電子トラップが形成されないことを確保するのを助けるとことが認識されるべきである。従って、比較的低いドーピング密度は孤立ドーパント部位（dopant site）での励起子生成を最小にするはずであるということが認識されるべきである。かかる励起子は周囲の E B L 材料によって拡散が有効に妨げられるので、かかる吸収はデバイス光変換効率を低下させる。

## 【 0 0 5 6 】

本発明に従う O P O D の性能パラメーターの、A M 1.5 オプティカル・フラックス（optical flux）に対する依存性が図 8 に示されている。短絡回路電流（ $I_{sc}$ ）は照射強度とともに直線形であり、それは～15 サン（sun）の最高照射レベルにおいてさえ有意な空間電荷蓄積が生じないということを表わしている。開路電圧（ $V_{oc}$ ）は＞10 サンの照射強度についてはそれが  $V_{oc} = 0.54$  V の高原に達するまでは単調に増加する。フィル・ファクター（ff）は、式 1 に規定されておりそして図 7 に図解されているように、低照度では、

0.57、通常の無機の太陽電池についての代表的な値、に近づき、そして考慮された最大照射強度においてさえ他の有機PVsに見出される $ff < 0.35$ の代表的値を越す。 $ff$ は $V_{oc}$ 及び光強度の増大とともに減少するので、AM1.5における外部パワー変換効率 (external power conversion efficiency) ( $\eta_r$ ) は単にゆっくり変動する照射強度の関数であり、0.1~10サンに延びる広い高原にわたる $\eta_r = (1.1 \pm 0.1)\%$ の最大に達する。これら結果は薄膜有機PVセルの以前の実証よりも、そしてはじめて、有意に改良されたことを表わしており、マルチプルサン (multiple-sun) のシミュレートされた太陽光照射のもとでの効率的な操作がパワー変換効率の低下なしで達成される。

#### [ 0 0 5 7 ]

図9は本発明によるデバイスのゼロ・バイアス (短絡条件) での光電流作用スペクトル ( $\eta_{ext}$ 、黒丸) を示す。デバイス構造はITO/90オングストロームCuPc/90オングストロームPTCBI/100オングストロームBCP/Ag (ドーブされてないEBL) であった。太陽スペクトルに対しての作用スペクトル (action spectrum) の優れたマッチングは明らかである。作用スペクトルはまた、有機膜の吸収スペクトルの和 (ガラス基板を介して各吸収層に入射した光束 (optical flux) によって秤量された) によってうまく記載され、それは励起子種が光子吸収と分離された電子-正孔ペアとの間の中間状態であるという仮説を確証する。今や、 $\eta_{ext}$ は逆バイアスとともに直線形で増加することが観察され、印加電圧に対する光電流の勾配はPTCBI層の厚さにのみ依存する。さらには、 $\eta_{ext}$ の増加はPTCBI吸収スペクトルに従う。従って、電圧に対する光電流の依存性はPTCBIにおける固有の光伝導すなわち膜バルク (film bulk) での励起子解離のためであると考えられる。

#### [ 0 0 5 8 ]

図9も、計算された内部量子効率 ( $\eta_{int}$ 、白丸) の分光依存性をプロットしており、25%の最大効率は90オングストロームのPTCBI厚さおよびCuPc厚さについて観察された。~25%の内部量子効率は関心ジオメトリー (g

e o m e t r y o f i n t e r e s t) についての励起子拡散式に対する解析的解法に矛盾しないということが認識されるべきである。これは光子獲得効率が励起子拡散によってのみ制限されるという強い指標である。

#### [ 0 0 5 9 ]

これまでに記載した態様の薄い光活性層のせいで、吸収剤層 ( a b s o r b a n t l a y e r ) の有効厚さを増大させる手段を提供するデバイスジオメトリが好ましい。1つのかかる態様は積層OPODである。励起子阻止層を含む積層OPOD 1000は図10に概略的に図解されている。層1001、1003、1005、および1007は、上記に及びフォレストOPOD出願の中に記載された通りの金属または金属代用物であってもよい電極または電荷移動層である。セクション1002、1004および1006は積層OPOD 1000のOPODサブセルを形成する図2A~2Cに描かれているような感光性ヘテロ構造を表わす。電極または電荷移動層1003および1005は好ましくは透明でありながら、デバイス1000の最上面または最下面どちらかに入射した光が光変換用にデバイスの中に入るように層1001または1007の少なくとも1つが好ましくは透明である。層1008はガラス、金属、プラスチックなどのような通常の基板材料である。基板は光が基板の中を通されるべきであるときには透明である。場合によっては、1001または1007の一方が反射性であってもよいし、または入射光とは反対の面に追加の反射性層が加えられてもよい。かかる積層構造には追加のサブセルが組み込まれてもよい。フォレストOPOD出願に記載されているように、デバイス1000のサブセルは直列もしくは並列に又は直列と並列の組合せで電気接続されてもよい。また、励起子阻止層はフォレストOPOD出願の中に記載されている単層および複層構造のような他のヘテロ構造設計の中に組み込まれてもよい。

#### [ 0 0 6 0 ]

代わりに、増大した $\eta_r$ は光子が薄い吸収性領域 ( t h i n a b s o r b i n g r e g i o n ) を多数回通過させられるコンセンレーター ( c o n c e n t r a t o r ) 構造で達成できるということは、 $\eta_{i,r}$ の測定から明らかである。態様1000に関しては、デバイスの透明な面に入射した光は一般的には反



対側の内反射性層 ( i n t e r i o r r e f l e c t i n g l a y e r ) から一度反射され次いで吸収されるか又は可能ならばデバイスを透過して裏側から出ることができるということが認識されるはずである。同時係属中の米国特許出願、代理人事件整理番号10644/50501、(「50501出願」)(本願明細書の中に組み入れられる)の中には、デバイスに入った何らかの光を何回も反射させて吸収効率を増加させるデバイス構成が記載されている。

[ 0 0 6 1 ]

小さな開口をもった反射性A g 層1101を基板表面に有する本発明のデバイス(図11に描かれた)はこの効率増加を実証するために使用された。たとえばガラスまたはプラスチックの透明層1102は光コヒーレンス長さ( o p t i c a l c o h e r e n c e l e n g t h ) よりもはるかに幅広かった。縮退的にドーピングされたITO1103の透明陽極は電子的に活性な層1104に光が到達することを許した。金属性陰極1105は吸収されなかった光を反射した。濃厚輻射線( c o n c e n t r a t e d r a d i a t i o n ) ( A M 1.5において10サン)は反射性層1101の中の開口に焦点を結び、そして陰極とA g 反射性表面1101との間で数回反射する近法線( n e a r n o r m a l ) 入射ビームを形成し、各バスはBCP EBLに隣接したCuPc/PTCBIの2重層(まとめて1104として示されており、そして図2Aと同様である)による追加の吸収を受ける。図12は反射性層1101の中の円形開口を図解するのに図11と同じ引用数字を使用している、何故ならば、層1102は図11における線A-Aに沿ってなされた態様1100のこの眺めの中の開口を通して見ることができるからである。この技法を使用して、 $\eta_r = 2.4 \pm 0.3\%$ の外部パワー効率は60オングストロームのCuPc、60オングストロームのPTCBI、および150オングストロームのBCPを有するセルについて測定された。これは有機の薄膜の光起電力セルについて報告されたAM1.5における最高外部パワー変換効率であると信じられる。小さなトップ電極( t o p e l e c t r o d e ) のために、この例では入射輻射線の全てが捕獲されたわけではなかったことにも留意されたい。よって、得られたパワー効率は下限を表わしている。複数の並列接続されたセル(フォレストOPOD出願の中に開示されたもの

のような)を反射性ビーム行路の中に置くことによって、十分な数のパスが与えられると3%を越す効率が改良された光トラッピング ( t r a p p i n g ) のもとで達成できると信じられる。このデバイス構造は図5に描かれたオプティカル・エレクトリック・フィールド増強の利益を特に獲得できるということを認識すべきである。

【 0 0 6 2 】

成長プロセスのよりよい制御はより薄く従ってより効率的なデバイスになるよう成長させることを可能にすることがまた認識されるべきである。電極の透過性と反射性のさらなる最適化は寄生吸収 ( p a r a s i t i c a b s o r p t i o n ) を減じるであろう。加えて、電子供与体 ( d o n o r ) および受容体 ( a c c e p t o r ) 材料のエネルギー準位配列を、励起子の結合エネルギー ( ~ 1 e V ) が開路電圧に更に接近して調和するように、調整することはデバイス性能をさらに向上させるであろう。~ 8 % パワー変換効率に相当する ~ 8 0 % 内部効率はかかる最適化された有機系太陽電池の達成範囲内であると信じられる。

【 0 0 6 3 】

導波路タイプのデバイス中に E B L を有する O P O D の利点はシミュレートされた濃縮日光を使用して実証されたことが認識されるべきである。いずれにしても、実際の日光は濃縮されることができ、そして 5 0 5 0 1 出願の中に記載されているように O P O D の光活性領域に導かれることができる。

【 0 0 6 4 】

図 1 3 ~ 1 5 は図 2 D のような E B L を有する複層受光素子 ( m u l t i l a y e r p h o t o d e t e c t o r ) の例からのデータを示す。電極に隣接する H T L 層 2 D 0 2 および電極に隣接する E T L 層 2 D 0 3 は電極から離れているデバイス内部の H T L / E T L 層の複数の対よりも代表的にはより厚い。代表的には更には、陰極 2 D 0 5 に隣接した層 2 D 0 2 は約 3 0 ~ 1 0 0 オングストロームの C u P c である。同様に、陽極 2 D 0 1 に隣接した層 2 D 0 3 は代表的には 3 0 ~ 1 0 0 オングストロームの P T C B I である。E B L 2 D 0 4 はたとえば 5 0 ~ 2 0 0 オングストロームの B C P である。H T L / E T L 層の複数の対は E T L と H T L 層 (たとえば、2 ~ 1 0 オングストロームの厚さを有する)

を、2～50回反復された対をもって、有することができる。図13は複層受光素子についての電流－電圧を示しており、そしてこの例においてはHTL／ETLの20対が40個のかかる界面よりも高い電流応答を生じることを示している。図14はかかる複層受光素子についての量子効率と吸収データを示しており、そして広いフラットな分光応答を図解している。図15は20対または40対のHTL／ETLを有する受光素子についての外部量子効率のデータを示しており、そして20層のデバイスの方が高い外部量子効率を有することを示している。20対の及び40対の受光素子においては、デバイスの全体厚さは対の数と同じ因数すなわち2倍だけ増加したわけではないので、対を形成している感光性層は40対デバイスについてははるかに薄かった。電流応答および量子効率は20対のデバイスについてはより良かったと信じられる。何故ならば、40対デバイスにおけるHTLおよびETL層の薄さは層をして別個の層としてのそれらの特性を喪失し始めさせたからである。代わりに、層を形成する材料はいくらか混ざり合っていていくらか劣った性能を生じたと信じられる。

#### 【0065】

従って、ここには、有機感光性オプトエレクトロニクス素子およびその製造方法が記載され例証された。しかしながら、当業者はここに記載された装置および技法には特別に言及されたものに加えて多数の変更および変形が、本発明の概念から実質的に逸脱することなく、なされてもよいということを認識するであろう。従って、ここに記載された通りの本発明の形態は単なる例示であって本発明の範囲に対する限定としては意図されていないということが明確に理解されるはずである。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

図1は、代表的な従来の素子における相対エネルギー準位を示す。

##### 【図2】

図2A～図2Cは陰極側EBL、陽極側EBL、または両方を有する本発明の例示態様における相対エネルギー準位を示す。

図2Dは陰極側にEBLを有する多層受光素子の例示態様における相対エネルギー

ギ一準位を示す。

【図3】

図3は、本発明による例示OPODを示す。

【図4】

図4は、EBLの効果を励起子消光界面の効果と比較して算出された励起子密度プロファイルのグラフである。

【図5】

図5は、励起子解離の活性領域をオプティカル・エレクトリック・フィールドの最大強度の領域へシフトさせるEBLの効果を示す。

【図6】

図6は、様々な層厚さの関数としてのITO/CuPc/PTCBI/BCP/Ag素子の $\lambda = 620\text{ nm}$ で測定された外部量子効率( $\eta_{\text{ext}}$ )のグラフである。

【図7】

図7は、AM 1.5の分光照射の様々な強度のもとでのEBL (ITO/150オングストロームCuPc/60オングストロームPTCBI/150オングストロームBCP:PTCBI/800オングストロームAg)組込み薄膜素子の電流対電圧(I-V)測定値のグラフである。

【図8】

図8は、本発明による積層OPODの例示態様を示す。

【図9】

図9は、本発明による導波路ジオメトリ型OPODの例示態様を示す。

【図10】

図10は、励起子阻止層を有する積層OPODを概略的に示す。

【図11】

図11は、励起子阻止層を有する導波路タイプのOPODを示す。

【図12】

図12は、線A-Aに沿った図12の上面図である。

【図13】

図13は、本発明による幾つかの複層受光素子の電流／電圧特性のグラフである。

【図14】

図14は、本発明による複層受光素子の、入射波長の関数としてのいくつかの効率と吸収のデータのプロットである。

【図15】

図15は、本発明による幾つかの複層受光素子の、電圧の関数としての外部量子効率のプロットである。

【図1】

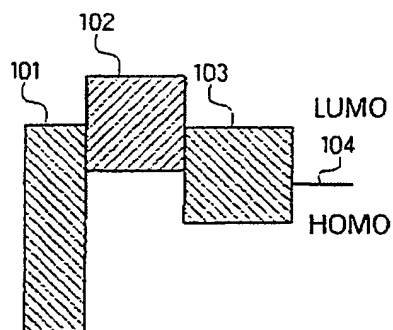


FIG. 1

【図2A】

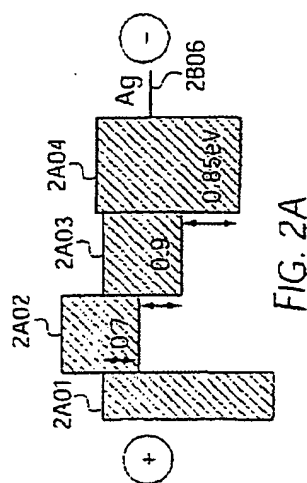


FIG. 2A

[ 図 2 B ]

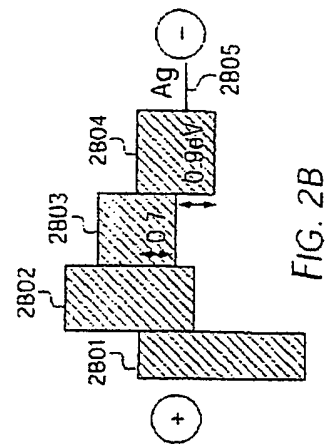


FIG. 2B

[ 図 2 C ]

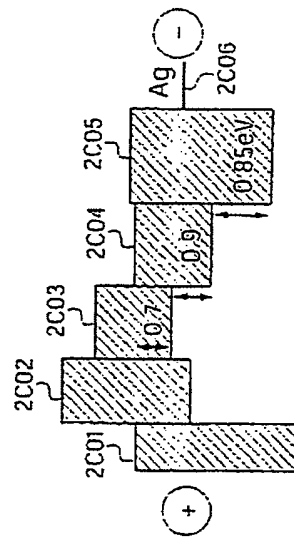
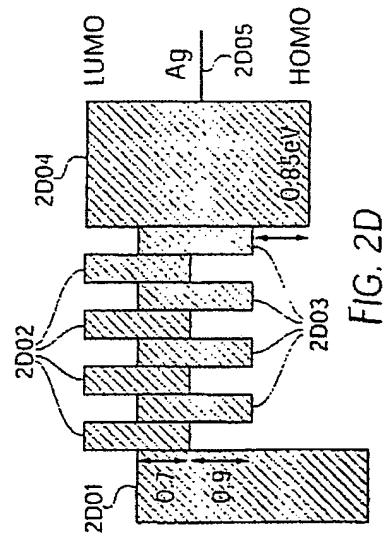
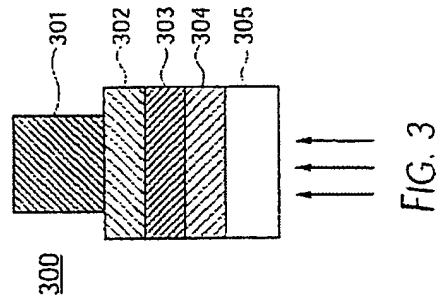


FIG. 2C

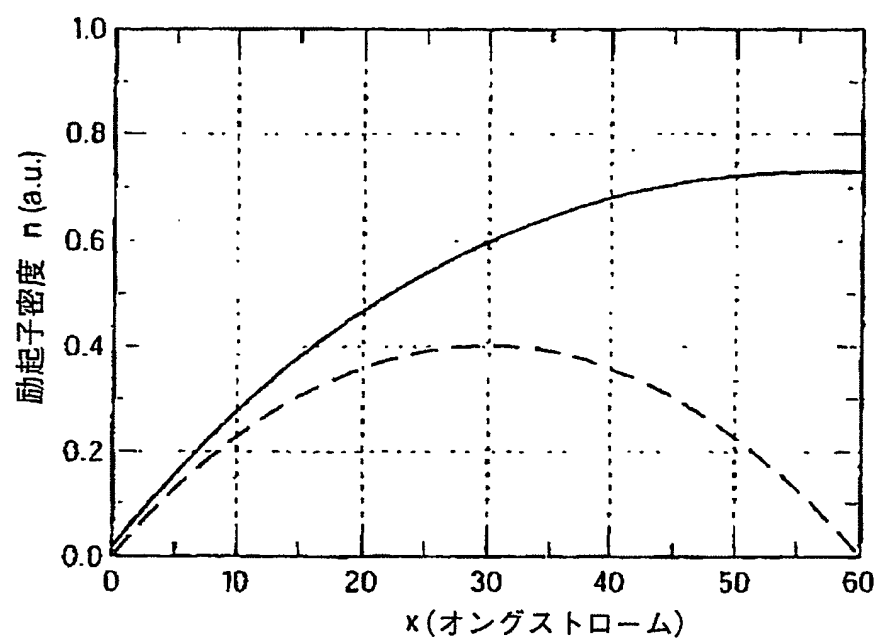
【 図 2 D 】



【 図 3 】

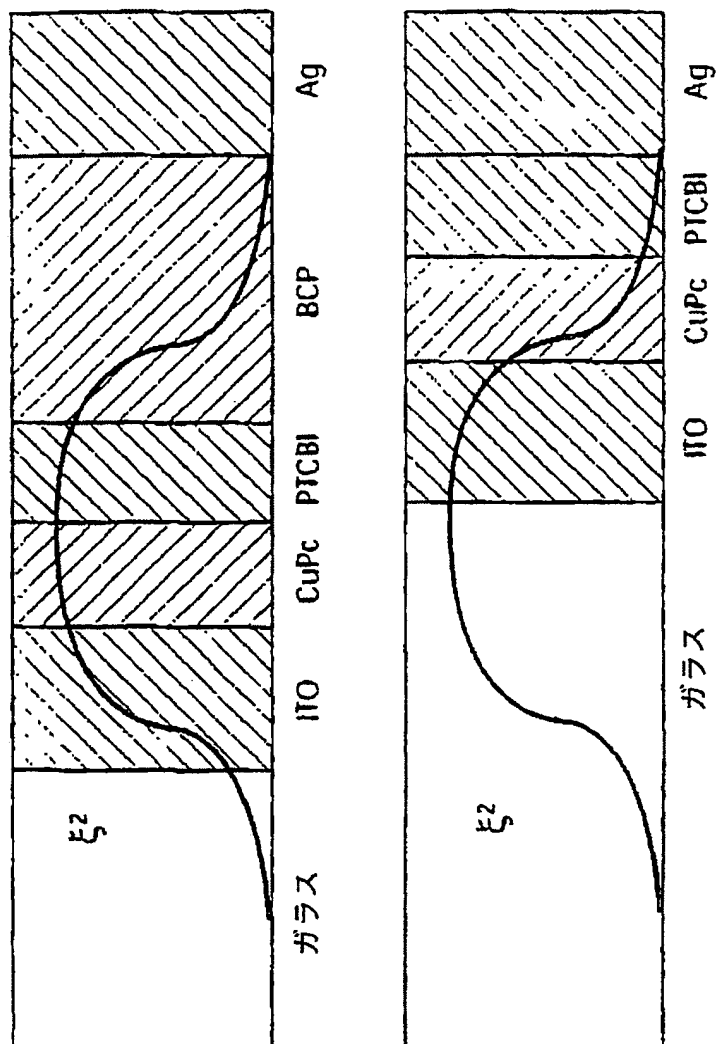


【 図 4 】

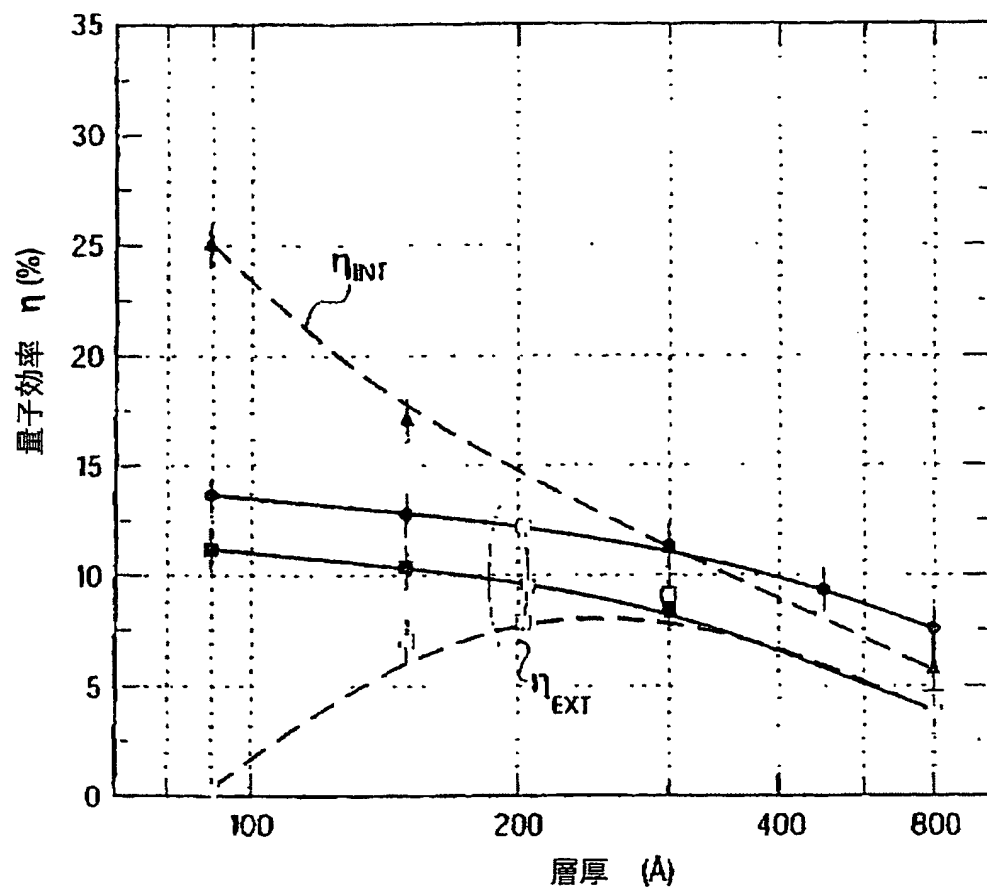




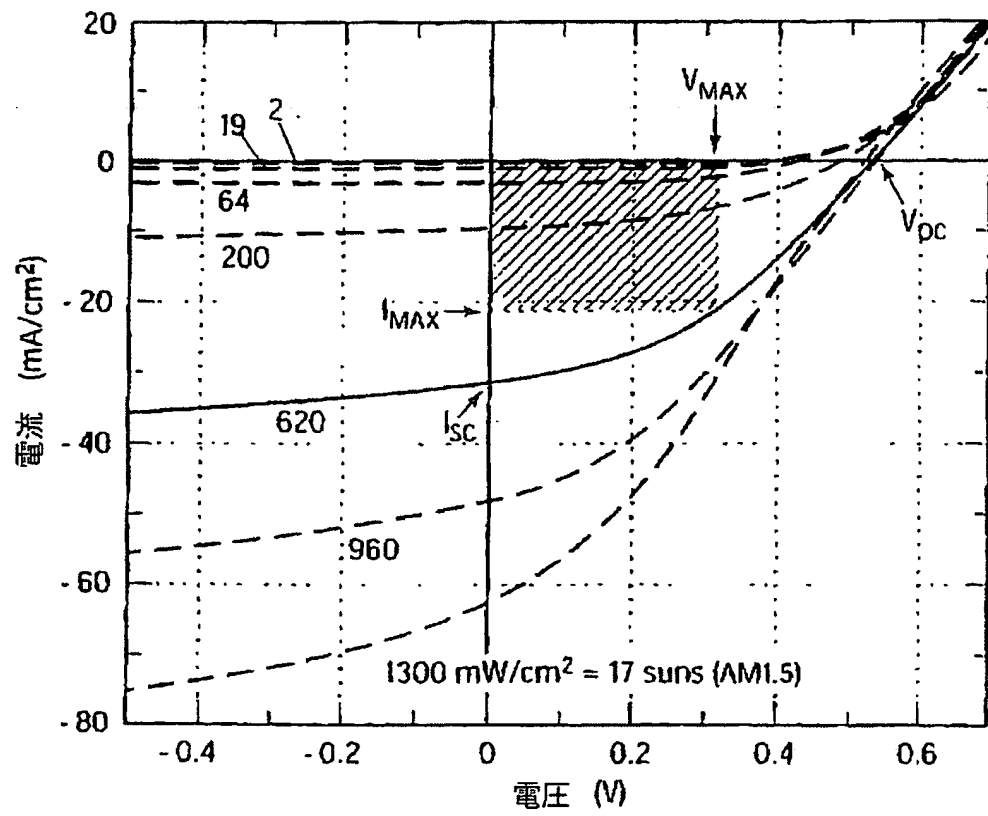
【図5】



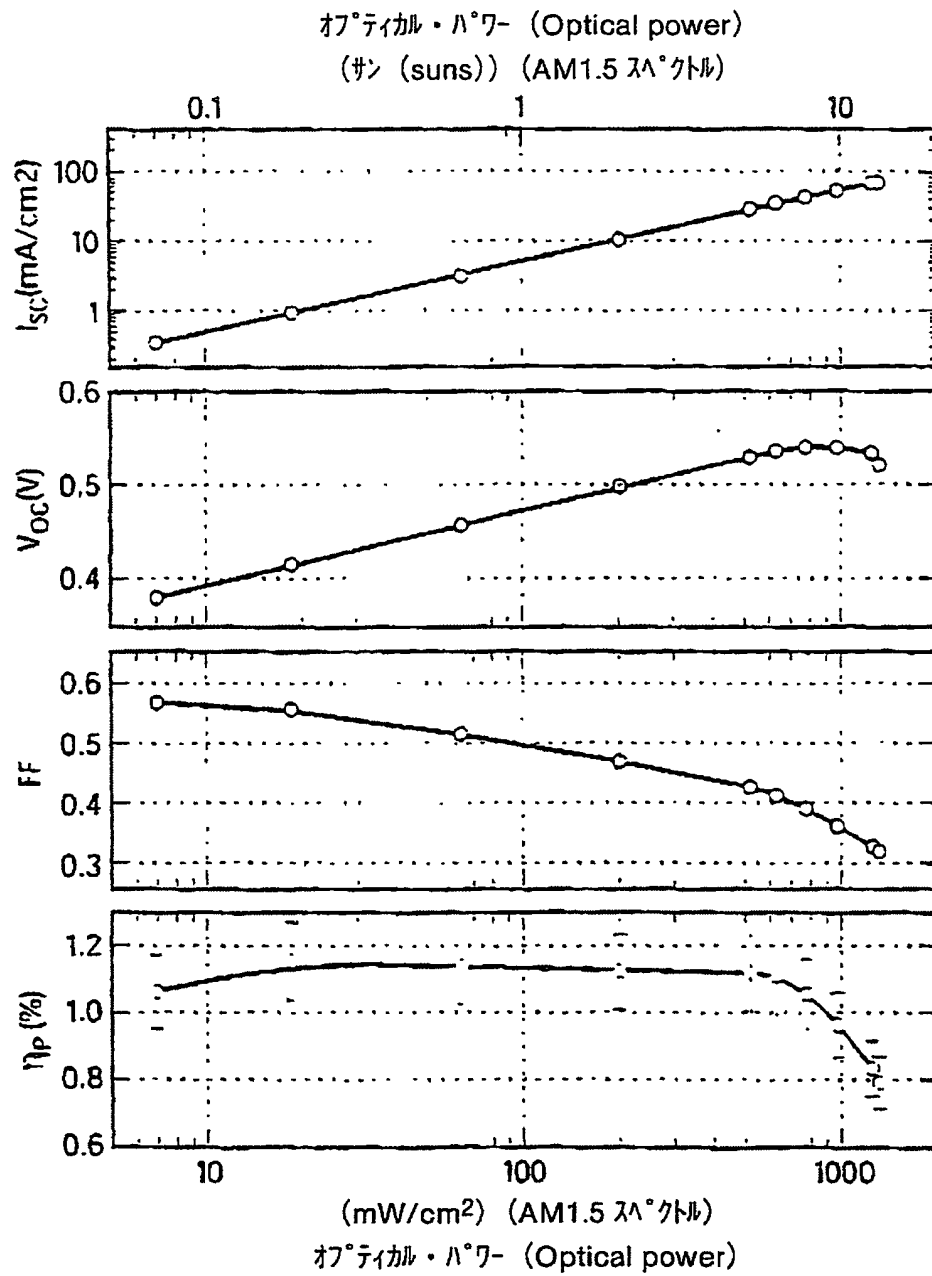
[ 図 6 ]



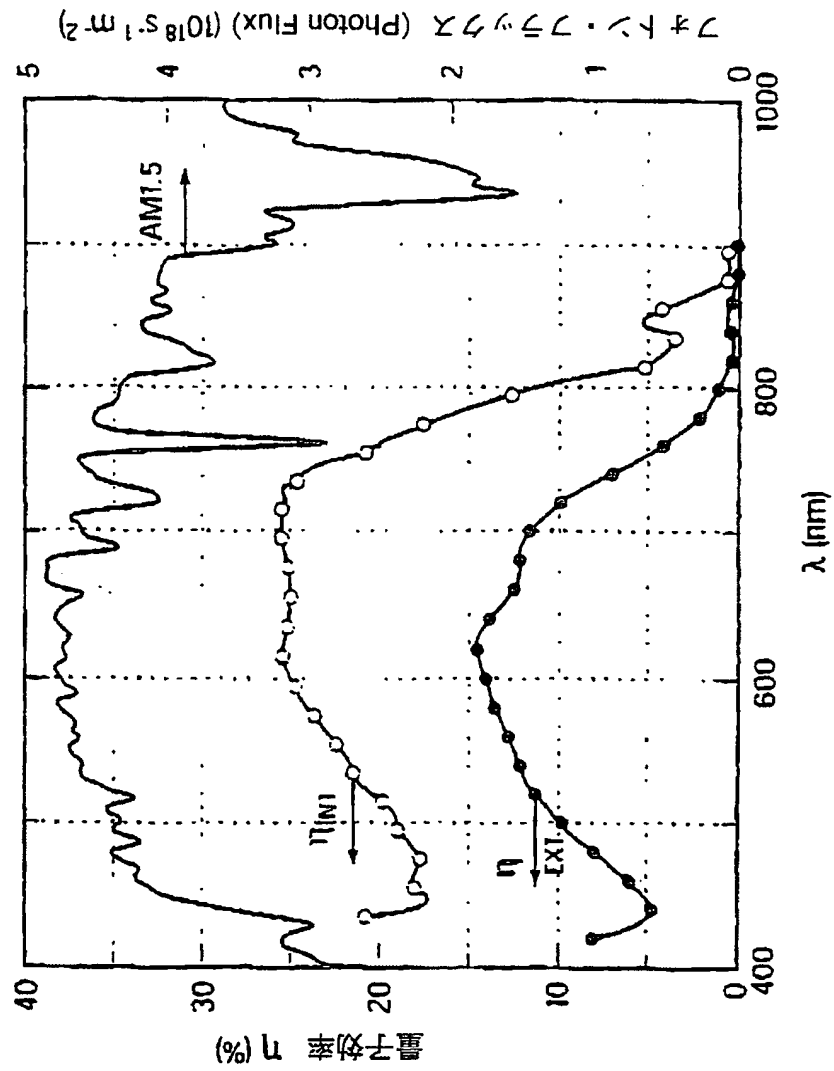
[ 図 7 ]



【 図 8 】



[ 図 9 ]



【 図 1 0 】

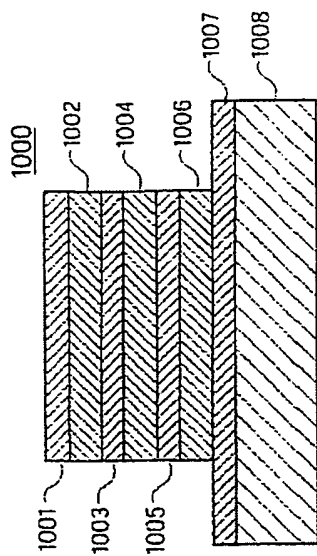


FIG. 10

【 図 1 1 】

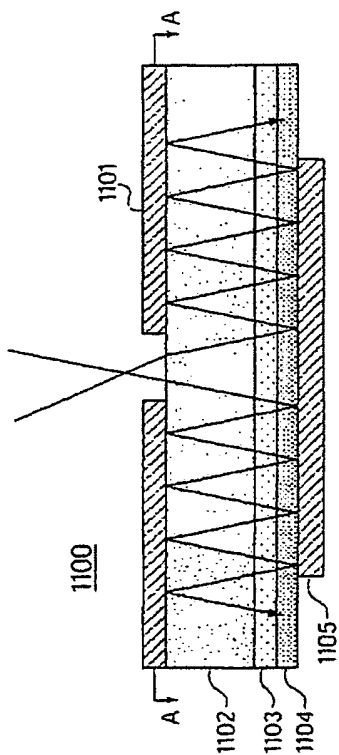


FIG. 11

【 図 1 2 】

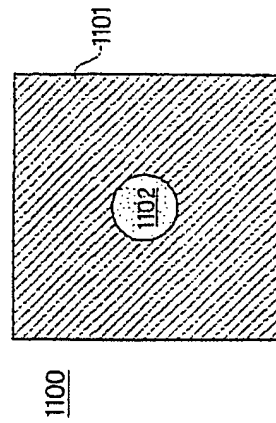
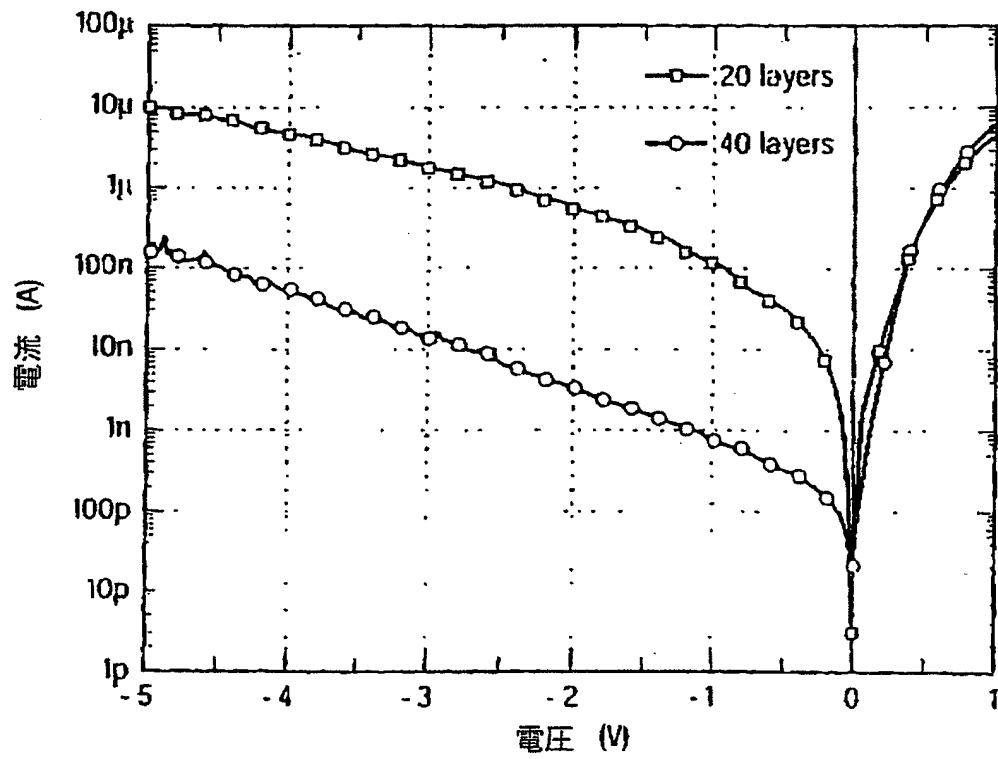
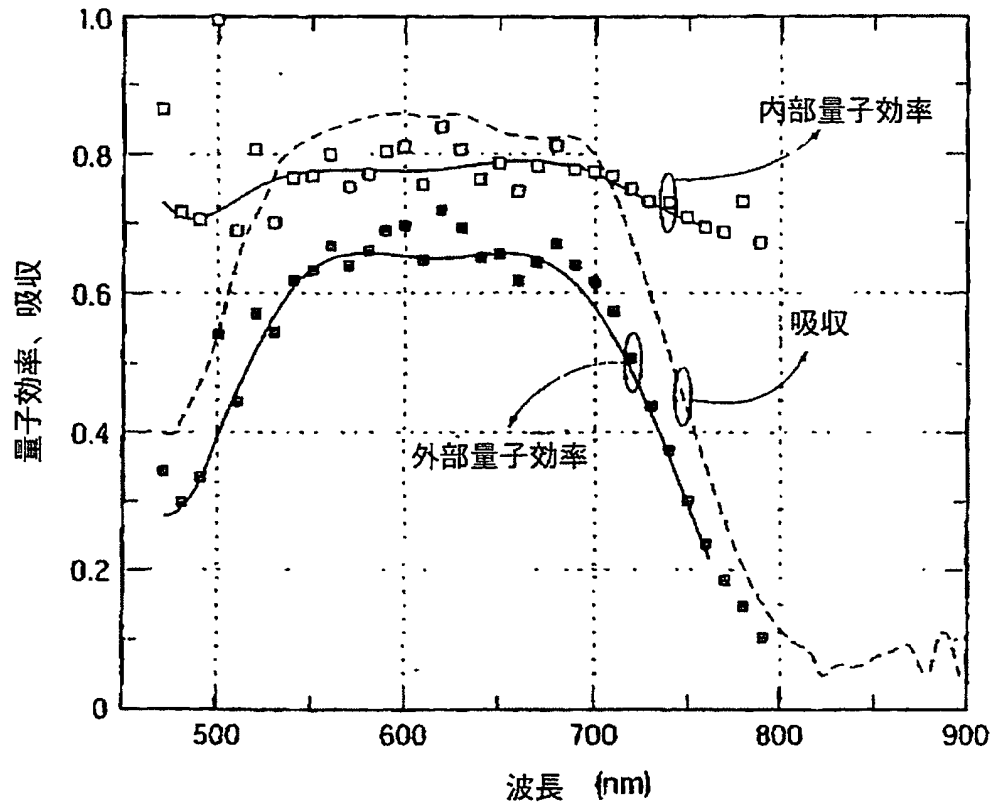


FIG. 12

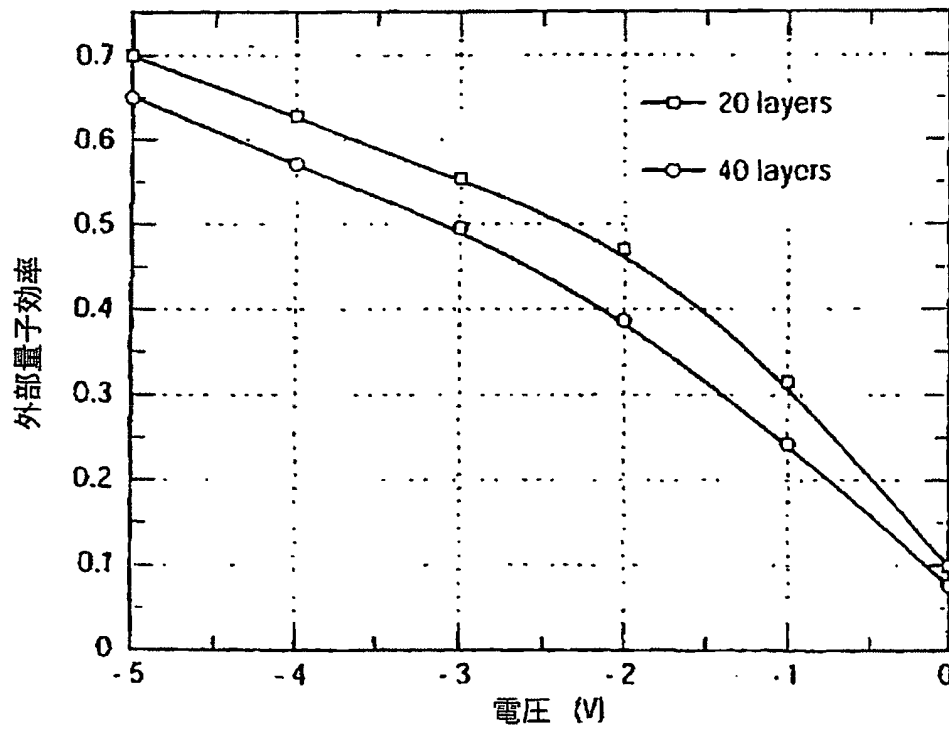
【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



【 図 1 5 】





## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US00/31312
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) : H01L 31/00 US CL : 257/184, 461; 136/243, 263; 428/212, 913 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbol) U.S. : 257/184, 185, 461; 136/243, 252, 263; 428/212, 913; 313/523; 252/501.1 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Please See Extra Sheet.		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,201,961 A (YOSHIKAWA et al) 13 April 1993 (13.04.93), the whole document, especially column 5, line 1 - c. 6, l. 49 and c. 7, l. 1 - c. 9, l. 38.	1-24
Y	US 5,121,183 A (OGASAWARA et al) 09 June 1992 (09.06.92), the whole document, especially column 1, lines 36-63, c. 3, l. 41 - c. 4, l. 21 and c. 8, l. 24-67.	1-24
A	US 5,315,129 A (FORREST et al) 24 May 1994 (24.05.94), column 6, lines 18-68.	1-24
A	US 5,350,459 A (SUZUKI et al) 27 September 1994 (27.09.94), the whole document.	1-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier documents published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another document or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 FEBRUARY 2001		Date of mailing of the international search report 21 MAR 2001
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer MARIE R. YAMNITZKY DEBORAH THOMAS PARALELAL SPECIALIST Telephone No. (703) 308-0651

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US00/31312

## B. FIELDS SEARCHED

Electronic data bases consulted (Name of data base and where practicable terms used):

## EAST/USPAT

search terms: exciton block\$4, photocell, photodetector, photodiode, photoresistor, solar cell, optoelectronic, optoelectronic, photoelectric\$3, photo electric\$3, photovoltaic, organic, bandgap, band gap

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 ビューマンズ、ピーター

アメリカ合衆国 ニュージャージー、プリ  
ンストン、 プリンストン ユニバーシテ  
ィ、グラデュエイト カレッジ

Fターム(参考) 5F051 AA12 CB14 DA17 DA20 FA04  
FA06 GA03

THIS PAGE BLANK (USPTO)